

Rec'd PCT/P 19 JAN 2005

10/521733 PCT/JP03/09184

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 2 5 7 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 2 5 7 1]

出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

REC'D 26 SEP 2003

WIPO

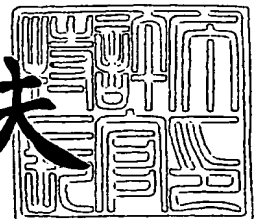
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 4 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020273

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/12

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 藤沢 剛士

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

 【氏名】 中川 松善

【特許出願人】

 【識別番号】 0000000033

 【氏名又は名称】 旭化成株式会社

 【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011187

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐薬品性に優れた樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリフェニレンエーテルが20-60重量%、
(B) 芳香族ビニル系重合体が、30-70重量%、
(C) 芳香族ビニル含有量が50-80重量%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の共役ジエン部分を20%以上水添したエラストマーaと、芳香族ビニル含有量が15-45重量%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体において、共役ジエン部の構造が1,2結合、及び3,4結合した割合を10%以上有し、かつ80%以上水添したエラストマーbの、混合重量比 $a/b=8/2-1/8$ の組み合わせであって、その混合エラストマーが3-20重量%、および
(D) α -オレフィン系共重合体が0.1-5重量%からなる事の特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の組成物80-95重量%に対し、さらに (E) ポリオレフィン樹脂が20-5重量%混練されて得られる樹脂組成物。

【請求項 3】 成分 (A) が、重量平均分子量が8000-40000であって、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5-3.0のものである請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 成分 (B) が、1) 芳香族ビニル系重合体、および2) 共役ジエン重合体、および共役ジエンと芳香族ビニルとのランダムもしくはブロック共重合体、からなる群から選ばれる1種に芳香族ビニルがグラフトして得られる共重合体、の1) および2) の内、1) と2) の両者の混合物、または2) のみの共重合体であって、ブタジエン含有量が1-20重量%で、かつその分散粒子径の平均が0.5-3.0マイクロメートルである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 その共役ジエン成分が1,4結合している共役ジエンを含有する (B) 芳香族ビニル系重合体を用いた請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 成分 (C) のエラストマーaが、共役ジエン部の水素添加率が50%以上のものである請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 成分 (B) の芳香族ビニル系重合体が、重量平均分子量が17

万以上40万未満であり、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5以上3.5以下の芳香族ビニル系重合体である請求項3に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～6の樹脂組成物に、さらに熱安定剤及び着色顔料を含んでなる樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～7の樹脂組成物を温度220℃～380℃の樹脂温度で成形されて得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水と接触する、または高温多湿の条件で使用する商品に適した、化粧水などに含まれる有機溶剤に関する耐有機溶剤性、耐熱、剛性、耐衝撃性に優れた樹脂組成物、及びそれから得られる成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンエーテル（以下PPEと言う）はその樹脂の持つ耐熱性、耐水性、及び芳香族ビニル系樹脂との相溶性が良いという特徴から、様々な所に利用されている。特に洗面用品、風呂周りの部品など、耐水性と耐熱性が求められる商品については、この樹脂組成物が広く使用される。しかしながら、このような使用環境は、例えば化粧水に代表されるトニック液、クリームなどを使用する頻度が多い為、商品若しくは製品への付着の可能性が非常に高く、これらに多く含まれる脂肪酸エステル、例えばパルチミン酸アルキルエステル、モノ脂肪酸グリセリド、ジ脂肪酸グリセリド、或いはフタル酸アルキルなどは、芳香族環を有する樹脂組成物に強く作用する為に耐薬品性を向上させる工夫が必要となる。洗面用品には大型製品ばかりではなく、小さいものも多く存在し、射出成形性（流動性）、及びそれに関係する成形性も求められる。特開平2-110147号公報、及び米国特許4242263号では、ポリオレフィンとA-B-A型（3型）の芳香族ビニル共役ジエン水添ブロック共重合体の組み合わせで耐薬品性を向上させる手法が示されているが、この発明の手法では耐エステル性を充分に向上させることはできない。

【0003】

特許2797001号公報、特許2797015号公報には、ポリオレフィン、及び水素添加された共役ジエン化合物をPPE樹脂組成物に添加して耐ガソリン性を向上させることが記述されているが、PPEの含有量が60～95重量%の樹脂組成物であるので、射出成形性（流動性）が悪く、小型の製品を製造するのには向いていない上、耐エステル類性には十分な効果が期待できない。特開平6-57130号公報にも、ポリオレフィン及び芳香族ビニル共役ジエン系ブロック共重合体の組み合わせで耐薬品性を向上させる記述があるが、耐炭化水素（ガソリン等）などには十分な効果が期待されるものの、芳香族系樹脂により影響力の強いエステル類には十分な効果が発現しない。また非常に薄い成形体を従来技術で作られる樹脂組成物で得ようとした場合、熔融樹脂体は非常に高い剪断速度に晒される為、かなり相溶性が良いと思われる芳香族ビニル共役ジエン系ブロック共重合体でも、剥離が生じ、かなり脆いものになってしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決する課題は、射出成形性（流動性及び生産性）を向上させ、かなり薄い成形品を射出成形しても脆くならず、耐熱性、衝撃性、耐薬品性が良い樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は結合芳香族ビニル量の違う2つの部分水添エラストマーを2種混合し、アルファオレフィンを組み合わせて、変性ポリフェニレンエーテルの間の相溶性をあげ、なおかつ射出成形性を向上させ、従来よりも格段に耐薬品性を向上できることを見出した。即ち本発明は、1. (A) ポリフェニレンエーテルが20～60重量%、

(B) 芳香族ビニル系重合体が、30～70重量%、

(C) 芳香族ビニル含有量が50～80重量%の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の共役ジエン部分を20%以上水添したエラストマーaと、芳香族ビニル含有量が15～45重量%の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体において、

共役ジエン部の構造が1,2結合、及び3,4結合した割合を10%以上有し、かつ80%以上水添したエラストマーbの、混合重量比 $a/b=8/2-1/8$ の組み合わせであって、その混合エラストマーが3-20重量%、および

(D) α -オレフィン系共重合体が0.1-5重量%からなる事を特徴とする樹脂組成物、

【0006】

2. 上記1に記載の組成物80-95重量%に対し、さらに(E) ポリオレフィン樹脂が20-5重量%混練されて得られる樹脂組成物、

3. 成分(A) が、重量平均分子量が8000-40000であって、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5-3.0のものである上記1に記載の樹脂組成物、

4. 成分(B) が、1) 芳香族ビニル系重合体、および2) 共役ジエン重合体、および共役ジエンと芳香族ビニルとのランダムもしくはブロック共重合体、からなる群から選ばれる1種に芳香族ビニルがグラフトして得られる共重合体、の1) および2) の内、1) と2) の両者の混合物、または2) のみの共重合体であって、ブタジエン含有量が1-20重量%で、かつその分散粒子径の平均が0.5-3.0マイクロメートルである上記1に記載の樹脂組成物、

【0007】

5. その共役ジエン成分が1,4結合している共役ジエンを含有する(B) 芳香族ビニル系重合体を用いた上記3に記載の樹脂組成物、

6. 成分(C) のエラストマーaが、共役ジエン部の水素添加率が50%以上のものである上記1に記載の樹脂組成物、

7. 成分(B) の芳香族ビニル系重合体が、重量平均分子量が17万以上40万未満であり、重量平均分子量/数平均分子量の比が1.5以上3.5以下の芳香族ビニル系重合体である上記3に記載の樹脂組成物、

8. 上記1-6の樹脂組成物に、さらに熱安定剤及び着色顔料を含んでなる樹脂組成物、および

9. 上記1-7の樹脂組成物を温度220℃-380℃の樹脂温度で成形されて得られる成形体、である。

【0008】

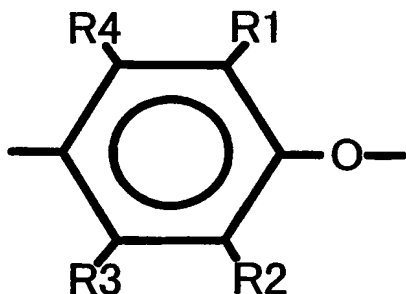
【発明の実施の形態】

以下にその発明の詳細を記す。

成分 (A) について説明する。ここでいうPPEとは結合単位：

【0009】

【化1】



【0010】

(ここでR1、R2、R3及びR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭化水素、または置換炭化水素基群からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい) からなり、還元粘度 (0.5g/100CC、CHCl₃ 30℃測定) が0.15～0.70の範囲、より好ましくは0.20～0.60の範囲にあるホモ重合体、及び/又は共重合体である。即ち重量平均分子量に相当する8000～40000の範囲である。この具体的な例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチル1,4-フェニレンエーテルと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、中でもポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) が好ましい。

【0011】

かかるPPEの製造方法は公知の方法で得られる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば米国特許3306784号明細記載の第一銅塩のアミン錯体を触媒として用いた、2,6-キシレノールを酸化重合する方法が挙げられる。この成分 (A) の添加量は射出成形性 (流動性) と耐熱性の観点から20～60重量%、好ましくは30～49重量%が良い。PPEの含有量が40重量%では、凡その実用耐熱性は1

20℃に相当し、沸騰水に成形品を入れても、目に見える熱変形などは認められない。また60重量%までの添加量では、射出成形機の設定温度が300℃までは、無理なく成形ができる。

【0012】

成分 (B) について説明する。成分Bはジェネラルパーパスポリスチレン (GPPS)、あるいはスチレン鎖をグラフト鎖に持つスチレンーブタジエングラフト共重合体、即ちハイインパクトポリスチレン (HIPS) であり、GPPSとHIPSを任意に混合したものでよい。この時のポリスチレン成分の重量平均分子量は、好ましくは17万以上、更に好ましくは20万以上がよい。成分 (B) のブタジエン含有量は1~20重量%で、好ましくは3~15重量%、更に好ましくは5~10重量%のものが良い。この共役ジエンの含有量は当該樹脂組成物の成形品の薬物に依るクラックの成長を抑える効果があり、ブタジエンの平均分散粒子径 (100mg/100CC、THF溶媒使用、23℃でコールターカウンター法による) が0.5~3.0 μ m、好ましくは0.7~2.5 μ m、更に好ましくは1.0~2.0 μ mが良い。あまりゴム粒子系が大きいと、成形品表面の外観を悪くし、ゴム粒子径が小さいとクラックの発生を抑制する効果が出ない。尚、このブタジエン成分については熱安定性の観点から、ブタジエンが1,4結合をしているもの、または不飽和結合が部分的に水素添加されているものが好ましい。この添加量は30~80重量%が好ましい。尚分子量は耐薬品性という観点からは重量平均分子量が17万~40万、好ましくは20~35万、更に好ましくは21万~30万である。重量平均分子量が40万以上であると、樹脂の成形性を低下させる。

【0013】

成分 (C) について説明する。成分 (C) であるエラストマー a 及びエラストマー b は、共役ジエンと芳香族ビニルのブロック共重合体の共役ジエン成分を部分水添したものである。ここでいう、芳香族ビニルとは、スチレン、 α -メチルスチレンなど、ビニル基と芳香族環を有する有機炭化水素を示すが、スチレンが好ましい。共役ジエンとは、炭素が4つ直鎖状に結合して、尚且つ1,4位に二重結合を有する、いわゆる1,4ブタジエン単位、或いは、1,2位若しくは3,4位に結合して主鎖に側鎖を有する、1,2若しくは3,4ブタジエン単位を示し、ブタジエン、

イソプレン（2-メチル1,4-ブタジエン）、もしくはその誘導体をいい、1種若しくは2種類以上を選ぶことができるが、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

【0014】

エラストマーaは、その結合芳香族ビニル量が50～80重量%、好ましくは55～75重量%、更に好ましくは60～70重量%が良い。エラストマーaの共役ジエンはブタジエンが好ましい。この共役ジエン部の結合構造は特には限定されないが、立体障害が少なく、耐衝撃性が良好であることが、樹脂成形体の靱性を確保できるので、1,4結合の割合が80%以上、好ましくは90%以上がよい。芳香族ビニル量の高い成分（エラストマーa）は、成分（A）と成分（B）との相溶性を向上させ、衝撃特性及び当該樹脂組成物のモルフォロジーを安定化させる働きを持っている。また共役ジエン成分の水素添加率は衝撃性の向上と熱安定性の観点から水素添加率が20%以上、好ましくは40%以上がよい。水素添加率が少ないと熱安定性が悪くなり、PPE樹脂組成物を製造するときに好ましくない。

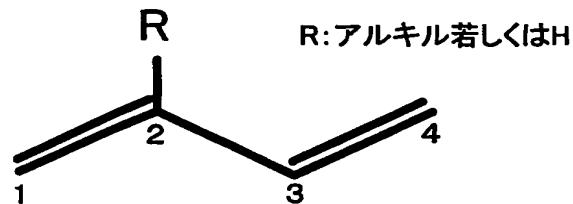
【0015】

エラストマーbは芳香族ビニルと共役ジエン、特にイソプレンのブロック共重合体のイソプレン部を水素添加したものが好ましく、結合スチレン量が15-45重量%、好ましくは15-30重量%が良い。このエラストマーの働きは、結合スチレン量が少ない為に、成分（D）若しくは成分（E）との相溶性が上がり、成形品の剥離を抑える効果がある。また、エラストマーbは成分（E）との相溶化効果もさることながら、耐エステル性を格段に上昇させる効果がある。また、1,2結合及び3,4結合を有する共役ジエンを水素添加したものは、共役ジエン部の立体障害が大きいので、常温では剛直なので、エラストマーを混合した場合でも製品の剛性率をあまり低下させないという特徴があり、高剛性を必要とする商品には適している。この割合は共役ジエン結合部の10%以上、好ましくは30%以上、更に好ましくは45%以上である。尚、驚くべき効果としては、非常に薄い成形体、具体的には薄さが0.3mm以下のものを射出成形するときに、成形品の脆さが格段に改善される効果がある。共役ジエン部分の水素添加率は80%以上が必要である。80%未満であると、この樹脂の特徴である、耐薬品性を保持できず、尚且つ剛性の

低下を招くので好ましくない。ここでいう1,2,3,4結合とは以下の化学式に記載される結合単位をいう。

【0016】

【化2】



【0017】

成分 (A) 及び (B) と成分 (C) の相溶性を上げ、更にポリオレフィンを添加する場合には、その相溶化効果を向上させ、高剛性、高衝撃性、高耐熱及び高耐薬品性、特に耐エステル性を向上させる場合の割合はa/bが8/2～1/8、好ましくは8/3～2/8が良い。この比率が耐薬品性、特に耐有機酸エステル性を向上させるのに非常に効果のある範囲である。結合スチレン量、即ちエラストマーa+エラストマーb の結合スチレンの平均含有量が多いと衝撃強度は向上し、耐熱性の優れた樹脂成形体を得ることができるが、耐薬品性が発現してこない。エラストマーa+エラストマーb の添加量は3～20重量%が好ましく、より好ましくは5～15重量%である。この添加量が増えるとPPEの特徴である耐熱性と低線膨張性（製品の形状安定性）を損なうばかりか、耐薬品性を向上させるエラストマーbの分散を細かくして、耐薬品性を著しく低下させる要因となる。この添加量が3重量%未満であると、組成物の耐薬品性が発現しない。更に、ポリオレフィンを添加する場合には、その添加するポリオレフィンの分散を細かくしてしまい、耐薬品性の向上が認められない。芳香族系ビニル共役ジエン水素添加型エラストマーは、一般にはA-B-A'の所謂3型が知られているが、A-B-A'-B'型（4型）、若しくはA-B型（2型）でも同様な効果がある。

【0018】

成分 (D) について説明する。成分 (D) は当該樹脂成分の耐薬品性の性能を安定

化させる働きを有している。即ち α (アルファ) -オレフィン系共重合体とは、エチレン-プロピレンランダム、若しくはブロック共重合体 (エチレン/プロピレン共重合体エラストマー)、エチレン (メタ) アクリル酸、若しくは (メタ) アクリル酸アルキル共重合体、ポリオクテンなどが挙げられる。添加量は0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%、更に好ましくは0.5~1.5重量%が良い。添加量が5重量%を超えると耐薬品性の安定化効果が発現せず、逆に耐薬品性を落とすことになる。

【0019】

以上の様に (A) ~ (D) 成分のバランスがPPE樹脂組成物の耐薬品性、特に化粧品の添加物である脂肪酸エステル耐性を著しく向上させる。

本発明の (E) 成分の、ポリオレフィン樹脂は、耐薬品性を更に向上させる成分で、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレンの単独若しくはその2種類以上の組み合わせをいう。ポリオレフィンを添加する場合、添加量は好ましくは5~20重量%である。20重量%の添加量を超えると成形品の剥離が発生、添加量しが5重量%未満であると、ポリオレフィンの添加の効果が充分発現しない。

【0020】

以下に実施例を用いて更に詳細に本発明を説明するが、これらの実施例により限定されるものではない。

実施例に使用された樹脂

(1) PPEの調整

低部に酸素の吹き込み口を有する反応器を良く窒素置換させた後、臭化銅 (I) 53.6g、ジ-n-ブチルアミン1110g、トルエン20L、n-ブタノール4L、の混合溶媒中に2,6-キシレノール16L、メタノール4Lを仕込む。攪拌し反応液をよく混合後、酸素を攪拌しながら180分~360分酸化重合させる。この間反応器は30℃に維持した。重合終了後、析出した樹脂体を濾別し、固形分を更にメタノール/塩化水素水混合溶液にて洗浄/濯ぎを繰り返し、未反応物や副生成物及び反応触媒残渣を取り除き調整した。この様にして得られた樹脂体 (粉) を使用する。反応時間によりポリマーの重合度を替え、CHCl₃溶液での還元粘度が0.51 (PPE-M

)と0.41 (PPE-L) のものを調整した。

【0021】

(2) 芳香族ビニル共重合体

HIPSは、スチレンモノマーにポリブタジエンを溶解し、熱若しくは有機過酸化物に代表される重合開始材を100ppm以下溶解し攪拌しながら重合させる公知の方法であれば特に限定はされないが、具体的な手法として、先ずスチレンモノマー（必要に応じてエチルベンゼンを0.5重量%以下加え）、に未架橋のゴムを溶解分散させ、反応液を調整する。重合反応は管状型連続重合槽で行われ、反応液は管状内部を完全ピストンフロー、具体的には管内レイノルズ数が1以下の条件で、連続反応器入口での温度が100℃反応器出口での温度を150℃に設定する。尚、この管状リアクターには攪拌機が搭載されている。反応器の最終樹脂成分が70から75重量%になる様に反応器滞留時間を設定し、続いて反応物の未反応モノマーを溜去する為に真空脱気に向け、残留揮発分を500ppm以下にする。

【0022】

この様に重合された樹脂組成物のうち、ゴムの粒子径が平均1.5 μ m、ゴム含有量が10重量%、MFRがISO R1133 5kg荷重、200℃でのメルトフローが2.7g/10min、マトリックスの重量平均分子量が170,000-210,000のものを選り取り検討に使用した。HIPSのゴム粒子径はテトラヒドロフラン溶媒中、コールターカウンター法、また、レーザー散乱法等で測定される。尚、GPPSは、スチレンモノマーを熱、若しくは有機過酸化物に代表される重合開始剤を500ppm以下添加し、バルク重合、若しくは懸濁重合など公知の重合方法で合成したもので特に限定されないが、具体的な手法として、先ずスチレンモノマー（必要に応じてエチルベンゼンを0.5重量%以下加え）と過酸化ベンゾイルを100ppm加え、反応液を調整する。

【0023】

重合反応は管状型連続重合槽で行われ、反応液は管状内部を完全ピストンフロー、具体的には管内レイノルズ数が1以下の条件で、連続反応器入口での温度が100℃反応器出口での温度を160℃に設定する。尚、この管状リアクターには攪拌機が搭載されている。反応器の最終樹脂成分が50-70重量%になる様に反応器滞

留時間を設定し、続いて反応物の未反応モノマーを溜去する為に真空脱気にかけて、残留揮発分を 5 0 0 p p m 以下にする。この様に重合された樹脂組成物のうち、検討には Vicat 軟化温度が ASTM-D1525 で 107℃、メルトフローが 2.0g/10min、重量平均分子量が 28 万 - 30 万のものをを用いる。尚、重量平均分子量の測定にはテトラヒドロフラン溶媒 100ml に樹脂 10mg を溶解した溶液を超速心分離した上澄みをゲルパーミューションクロマトグラフ (GPC) にて測定する。

【 0 0 2 4 】

(3) エラストマー

スチレンブタジエン系ブロック共重合体は特許 2797015 号公報に記載の方法にて調整し、以下のエラストマーを調整した。尚、結合スチレン量は、NMR 法 (^1H -NMR CDCl_3 溶媒中 TMS 0.03%) で算出し、計算させる。尚ここでいうスチレン部分の分子量とは 3 型エラストマーの場合、量末端の総和、即ち $\text{A}-\text{B}-\text{A}'$ の $\text{A}+\text{A}'$ を意味する。

1) HTR-1

スチレン部分の分子量が 30000 で、ポリブタジエンのブタジエン成分の水素添加率が 99.6% のエラストマーで、結合スチレン量が 67 重量% の 3 型ブロック共重合体。

【 0 0 2 5 】

2) HTR-2

スチレン部分の分子量が 20000 で、ポリブタジエンのブタジエン成分の水素添加率が 99.4% のエラストマーで、結合スチレン量が 29 重量% の 3 型ブロック共重合体

3) HTR-3

スチレン部分の分子量が 16000 で、ポリイソプレンの水素添加率が 80% のエラストマーで結合スチレン量が 20 重量% で、1,2 及び 3,4 結合の割合が 50% ~ 55% の 3 型ブロック共重合体。

4) HTR-4

スチレン部分の分子量が 38000 で、ポリイソプレンの水素添加率が 83% のエラストマーで結合スチレン量が 47% のブロック共重合体で、1,2 及び 3,4 結合の割合

が7～8%の3型ブロック共重合体。

【0026】

(4) アルファオレフィン系共重合体

実施例で使用されているアルファオレフィン系共重合体は三井化学（株）製、タフマーP680-J（エチレン-プロピレンランダム共重合体、比重：0.87/23℃、MFR：0.7/230℃JIS K7210）を用いる。

(5) ポリオレフィン

実施例で使用されているポリオレフィンは比重が0.919（JIS K7112）、MFRが0.4g/10min（JIS K7210 190℃）、引っ張り破断強度が20MPa（JIS Z1702）の低密度ポリエチレンを使用する。

【0027】

試験法および物性測定などは下記の方法により行なった。

(1) 剥離試験

剥離試験は射出成形機を用い、樹脂温度280℃にて0.16mmの成形試験片を作成し、この外観及び手での繰り返し折れ曲げ試験によって判定した。

(2) MFR

MFRはASTM-D-1238記載の方法にて、荷重10kg 250℃の温度条件で測定する。

(3) HDT

加熱変形温度（HDT）はASTM-D-648記載の方法で厚み6.32mmの試験片を用い、剪断面の荷重を18.2MPaの条件で昇温速度2℃毎分にて測定する。

【0028】

(4) Izod

Izod衝撃強さはASTM-D-256記載の方法で、試験片厚み6.32mmの試験片にて測定をする。

(5) 弾性率

弾性率 [FM] はASTM-D-790記載の方法にて測定する。

(6) 折れ曲げ試験

樹脂組成物を樹脂温度280℃で厚さ0.1mm×幅1.25mm×長さ12.5mmの成形体を作

成し、手で繰り返し折り曲げ試験を実施し脆さを評定した。評定基準は折り曲げ回数5回以上堪えられるものを良好とし、それ以下を不可とした。

【0029】

(7) 耐薬品性

ミルスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、モノステアリン酸グリセリド、安息香酸エチル、フタル酸ジエチルは、和光純薬社製の特級試薬を用いる。尚モノステアリン酸グリセリド、安息香酸エチル、フタル酸ジエチルはn-ブタノール溶液にて希釈し、30重量%溶液として評価した。パーム油はミヨシ油脂株式会社製、商品名MCTオイルを用いて検討する。

耐薬品性を評価する試験片はASTMの引張試験片を用い、これを予め婉曲させたステンレス鋼で作られた試験治具に引張試験片を取り付ける。その曲率は試験片表面に0.5%の歪がかかるように設計されている。試験治具の曲率半径をR、試験片の厚みをtとすれば歪量 ϵ は以下の式で示される。

$$\epsilon = t / (2R + t)$$

材料の実用耐薬品性の評価は7日以上を合格とする。

【0030】

(8) 樹脂組成物の調整

樹脂組成物はワーナー&フライドラー社製、ZSK25、L/D:46である二軸押出機を以ってPPEパウダー+HIPS、若しくはGPPSを押出機のホッパーから供給し、ホッパーからL/D:15以上の位置より、エラストマー及びHIPSを添加して調整する。この時の温度設定は280℃である。この時の吐出量は15~25kgである。

なお表1および2において、実施例および比較例の量は重量%で表わした。

【0031】

【実施例1~4及び比較例1~2】

実施例1~4及び比較例1~2は添加するエラストマー種によって耐薬品性がどのように変わるかを見たものである。スチレン含有量が異なるエラストマーの組み合わせで、1,2結合の割合が多いものが、耐薬品性(耐エステル性、耐油脂性)に優れていることを示す。

【0032】

【実施例 5～9 及び比較例 3～9】

実施例 5～9 及び比較例 3～9 は、全てポリオレフィン樹脂を添加した場合のエラストマー種の耐薬品性を見たものである。実施例 5～9 で判る様に、耐薬品性はポリオレフィンを添加しない時（実施例 1～4）よりもかなり改善される。一方比較例 3～9 に見られる様に、ポリオレフィンを添加しても、ポリオレフィン樹脂を添加しない時（比較例 1～2）と比べて、耐薬品性（耐エステル性、耐油脂性）が改善されない。

さらに実施例 1～9 及び比較例 1～9 には、添加するエラストマー種による、薄い成形体を射出成形した時の脆さが示されている。スチレン含有量の多い HTR 1 と 1、2 及び 3、4 結合を有する HTR2 を組み合わせることにより、その成形体の脆さを格段に向上していることがわかる。表 2 に示されている[不可]という表示の所では、いずれも折れ曲げ回数 2 回以下で破壊してしまう。[良好]の所は何れも 7 回～不破断であった。

また実施例 8 と比較例 8 は HIPS の有無による耐薬品性の効果を見たものであり、HIPS の添加が無い比較例 8 は耐薬品性が実施例 8 に比較して劣ることが判る。

また実施例 8 と比較例 9 は α -オレフィンの有無による耐薬品性向上の効果を見たものである。 α -オレフィンを添加しなくても耐薬品性を向上できるが、その効果の発現に安定性がないことが判る。

【0033】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
PPE-M	9.75 29.03	9.75 29.03	9.75 29.03	9.75 29.03	9.75 29.03	9.8 29.3	9.8 29.3	9.8 29	9.8 29
PPE-L	11.77 32.85	19.27 25.35	22.3 24.32	22.3 24.32	22.3 24.32	12.2 32.9	12.2 34.7	22 23.3	22 23.3
HIPS	5	2	4	10	6	3	2	2.5	5.8
HTR1									
HTR2									
HTR3	11	14	10	4	2	7.1	6	5.8	2.5
HTR4									
α -Olefin系共重合体	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Polyolefin					6	5.1	5.1	7	7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100.0
剥離状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
MFR [g/10min]	12.4	11.8	9.5	9.5	10.3	12.4	12.5	9.5	11
HDT 18.3MPa °C	121	121	119	119	122	121	122	122	119
IZOD [J/m]	183	180	252	252	148	130	125	251	205
FM [MPa]	2350	2350	2400	2160	2580	2300	2350	2180	2520
折れ曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐薬品性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ミルチン酸エチル	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
ハルチン酸イブドール	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
モスチン酸グリセリド	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
安息香酸エチル	10~13日	10~12日	10~15日	9~15日	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
フタル酸ジエチル	10~15日	10~15日	10~15日	7~15日	13~15日	14~15日	15日以上	15日以上	13~15日以上
パーム油	15日以上	15日以上	15日以上	10~15日	10~15日	15日以上	15日以上	15日以上	15日以上
判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0034】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
PPE-M	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
PPE-L	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03	29.03
HIPS	11.27	20.27	21.77	19.5	19.5	19.5	10.5	0	22.6
GPSS	34.35	26.35	22.85	25.12	25.12	25.12	15.12	46.92	24.62
HTR1	5	10	8	10	0	2	3	2.1	2.4
HTR2	0	0	2	0	10	8	0	0	0
HTR3	0	0	0	0	0	0	7	5.6	5.6
HTR4	10	4	0	0	0	0	0	0	0
α -Olefin系共重合体	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0
Polyolefin	0	0	6	6	6	6	25	6	6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
剝離状況	良好	良好	良好	良好	剝離	良好	剝離	良好	良好
MFR [g/10min]	9.1	8.9	9.4	11.7	-	8.9	-	9.5	9.5
HDT 18.3MPa °C	121	120	122	120	-	117	-	119	119
IZOD [J/m]	132	23.3	134	224	-	145	-	45	252
FM [MPa]	2340	2300	2320	2332	-	2100	-	2760	2360
折れ曲げ試験	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	良好	良好
耐薬品性	15日以上	15日以上	1~3日	1~3日	-	2~4日	-	15日以上	15日以上
ミルチン酸エチル	15日以上	15日以上	1~8日	1~3日	-	2~3日	-	15日以上	15日以上
ハルチン酸イブドール	15日以上	15日以上	15日以上	5~7日	-	15日以上	-	15日以上	15日以上
モステアリン酸グリセリド	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満	-	7~10日	3~15日以上
安息香酸エチル	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満	-	5~8日	1~15日以上
フタル酸ジエチル	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満	-	5~10日	15日以上
パーム油	12時間未満	12時間未満	12時間未満	1時間未満	-	1時間未満	-	不可	不可(不安定)
判定	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可	不可

【0035】

【発明の効果】

本発明の樹脂成形体によって、化粧品等に含まれる有機酸エステルに強く、成形加工時に高い剪断速度に晒されても脆くならず、耐熱性、衝撃性の良いPPE樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 射出成形性（流動性及び生産性）を向上させ、耐熱性、衝撃性、耐薬品性が良い樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリフェニレンエーテルが20-60重量%、

(B) 芳香族ビニル系重合体が、30-70重量%、

(C) 芳香族ビニル含有量が50-80重量%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の共役ジエン部分を20%以上水添したエラストマーaと、芳香族ビニル含有量が15-45重量%の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体において、共役ジエン部の構造が1,2結合、及び3,4結合した割合を10%以上有し、かつ80%以上水添したエラストマーbの、混合重量比 $a/b=8/2-1/8$ の組み合わせであって、その混合エラストマーが3-20重量%、および

(D) α -オレフィン系共重合体が0.1-5重量%からなる事の特徴とする樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

特願 2002-212571

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.